

PCT/IB 04 / 0 2 5 4 1
(30.07.04)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 13 AUG 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月 5日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-286635
[ST. 10/C]: [JP2003-286635]

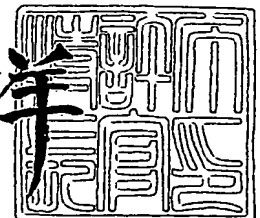
出 願 人
Applicant(s): DSL. ジャパン株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3056190

【書類名】 特許願
【整理番号】 03P00015
【提出日】 平成15年 8月 5日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C01B 33/12
C08K 3/36
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県尼崎市杭瀬寺島 2 丁目 1 番 3 号 塩野義製薬株式会社内
【氏名】 西 修吾
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県赤穂市加里屋 1 1 2 5 番地 塩野義製薬株式会社内
【氏名】 徳永 竜也
【特許出願人】
【識別番号】 000001926
【氏名又は名称】 塩野義製薬株式会社
【代理人】
【識別番号】 100108970
【弁理士】
【氏名又は名称】 山内 秀晃
【電話番号】 06-6455-2056
【選任した代理人】
【識別番号】 100113789
【弁理士】
【氏名又は名称】 杉田 健一
【電話番号】 06-6455-2056
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 044602
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9720909
【包括委任状番号】 9905998

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

J I S K 6217-4 法（ゴム用カーボンブラックー基本特性）によって測定した吸油量が $400 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ をこえ、窒素吸着等温線法により得た細孔分布曲線において、 $\Delta V_p / \Delta \log R_p$ 値（但し、 V_p は細孔容積 [mm^3/g]、 R_p は細孔半径 [nm]) の最大値が $250 \text{ mm}^3 / \text{nm} \cdot \text{g}$ 以上であり、そのときの細孔ピーク半径が 3 nm 以上であることを特徴とする非晶質シリカ粒子。

【請求項 2】

窒素吸着等温線法により得た細孔分布曲線において、 $\Delta V_p / \Delta \log R_p$ 値（但し、 V_p は細孔容積 [mm^3/g]、 R_p は細孔半径 [nm]) の最大値が $500 \text{ mm}^3 / \text{nm} \cdot \text{g}$ 以上であり、そのときの細孔ピーク半径が 10 nm 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の非晶質シリカ粒子。

【請求項 3】

窒素吸着等温線法により得た細孔分布曲線において、 $\Delta V_p / \Delta \log R_p$ 値（但し、 V_p は細孔容積 [mm^3/g]、 R_p は細孔半径 [nm]) の最大値が $1000 \text{ mm}^3 / \text{nm} \cdot \text{g}$ 以上であり、そのときの細孔ピーク半径が 15 nm 以上であることを特徴とする請求項 2 記載の非晶質シリカ粒子。

【請求項 4】

焼成処理することによって得られる請求項 1～3 のいずれかに記載の非晶質シリカ粒子。

【書類名】明細書

【発明の名称】高吸油性非晶質シリカ粒子

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い吸油性能を有する非晶質シリカ粒子に関するものであり、詳しくはJ I S K 6217-4法（ゴム用カーボンブラックー基本特性）によって測定した吸油量が400ml/100gをこえ、窒素吸着等温線法により得た細孔分布曲線において、 $\Delta V_p / \Delta \log R_p$ 値（但し、 V_p は細孔容積[mm³/g]、 R_p は細孔半径[nm]）の最大値が250mm³/nm・g以上であり、そのときの細孔ピーク半径が3nm以上であることを特徴とする非晶質シリカ粒子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

シリカは、その物理的、化学的特性に応じて、ゴム補強充填剤、医薬用吸着剤、農薬用担体、薬品吸収剤、製紙用充填剤、特殊紙用コーティング剤、樹脂配合剤、塗料用艶消し剤等の広範囲の用途に供されており、使用用途に応じて、重要物性が異なり、多種類のシリカが市販されている。

それらの中でも、医薬、農薬、動物薬、浴用剤等の薬品吸収（吸着・吸油）剤、製紙用充填剤、特殊紙用コーティング剤、塗料用艶消し剤等については、吸油性能の高いことが重要である。

【0003】

吸油性能が高い非晶質シリカ粒子の例として、特許文献1では、pH6から7で剪断力をかけながら、珪酸ナトリウム水溶液と硫酸を同時注加後に噴霧乾燥することで、比表面積400から600m²/g、DBP値340から380%の非晶質シリカが開示されている。特許文献2では、ろ過ケーキ水分や乾燥法（スピンドラッシュ乾燥機）の改良により、吸油量が380～420g/100g（ml/100gに単位換算すれば、362～400ml/100g）の非晶質シリカ粒子が開示されている。また、特許文献3では、珪酸ナトリウム水溶液と鉍酸との1段反応後の熟成時に剪断をかけながら粒子の成長と適度な凝集を促した後、シリカスラリーをカチオン性の界面活性剤と混合後噴霧乾燥させることにより、比表面積150から350m²/g、吸油量が300から400ml/100gの高吸油性シリカが開示されている。

【0004】

【特許文献1】特開昭58-88117号公報

【特許文献2】特開2002-255534号公報

【特許文献3】特開平1-320215号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、医薬、農薬、動物薬、浴用剤等の薬物の吸着（吸収・吸油）剤は、さらなるコンパクト化、高機能化が求められる中、吸着剤としての非晶質シリカ粒子の吸油性能をさらに増大させることが重要課題となっていた。つまり、非晶質シリカへの液状薬剤の吸着量が増大することにより、有効成分の増量や同一薬量でのコンパクト化が達成でき、管理費や物流費の削減、消費者の取扱性の向上が期待できる。上記シリカ粒子においても、全て吸油量が400ml/100g以下であり、高吸油性シリカという観点からは更なる改良が望まれていた。

また、非晶質シリカ、とりわけ、沈降性シリカは嵩高く、製紙用充填剤、特殊紙用コーティング剤、塗料用艶消し剤として、紙や塗料中に混合するのに労力を要するばかりか、混合量にも制限があり、それらの改善が求められていた。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記事情に鑑み、発明者らは吸油量が400ml/100gをこえる非晶質シリカ粒子

を製造するために、鋭意検討を重ねた。その結果、吸油量 $340\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上の非晶質シリカ粒子を製造し、当該シリカ粒子を $200\sim 900^\circ\text{C}$ で焼成処理することによって、吸油量 $400\text{ ml}/100\text{ g}$ を超えることを特徴とする非晶質シリカ粒子を製造できることを見出し、以下の発明を完成した。

(1) JIS K 6217-4 法 (ゴム用カーボンブラックー基本特性) によって測定した吸油量が $400\text{ ml}/100\text{ g}$ をこえ、窒素吸着等温線法により得た細孔分布曲線において、 $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ 値 (但し、 V_p は細孔容積 [mm^3/g]、 R_p は細孔半径 [nm]) の最大値が $250\text{ mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ 以上であり、上記 $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ 値の最大値における細孔半径 (以下、「細孔ピーク半径」という) が 3 nm 以上であることを特徴とする非晶質シリカ粒子。

(2) 窒素吸着等温線法により得た細孔分布曲線において、 $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ 値 (但し、 V_p は細孔容積 [mm^3/g]、 R_p は細孔半径 [nm]) の最大値が $500\text{ mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ 以上であり、そのときの細孔ピーク半径が 10 nm 以上であることを特徴とする上記 (1) 記載の非晶質シリカ粒子。

(3) 窒素吸着等温線法により得た細孔分布曲線において、 $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ 値 (但し、 V_p は細孔容積 [mm^3/g]、 R_p は細孔半径 [nm]) の最大値が $1000\text{ mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ 以上であり、そのときの細孔ピーク半径が 15 nm 以上であることを特徴とする上記 (2) 記載の非晶質シリカ粒子。

(4) 焼成処理することによって得られる上記 (1) から (3) のいずれかに記載の非晶質シリカ粒子。

【発明の効果】

【0007】

JIS K 6217-4 法 (ゴム用カーボンブラックー基本特性) によって測定した吸油量が $400\text{ ml}/100\text{ g}$ をこえ、窒素吸着等温線法により得た細孔分布曲線において、 $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ 値 (但し、 V_p は細孔容積 [mm^3/g]、 R_p は細孔半径 [nm]) の最大値が $250\text{ mm}^3/\text{nm}\cdot\text{g}$ 以上であり、そのときの細孔ピーク半径が 3 nm 以上であることを特徴とする非晶質シリカ粒子を発明した。本非晶質シリカ粒子は、吸油量が高いため、医薬、農薬の吸着剤および塗料用艶消し剤等として用いる場合、少量で医薬、農薬の吸着効果や艶消し効果を高めることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明における非晶質シリカ粒子の原料であるケイ酸アルカリは、特に限定されないが、例えば、工業製品として JIS に規格されている水ガラス等のケイ酸ソーダやケイ酸カリウム、さらには酸性白土等の粘土質原料より回収した易反応性のシリカにアルカリ金属の水酸化物溶液を反応させたケイ酸アルカリ等を使用することができる。上記、ケイ酸アルカリを水溶液として使用する場合、当該水溶液におけるシリカ濃度は、特に限定されないが、一般に $1\sim 30$ 重量%、好ましくは $2\sim 20$ 重量%、より好ましくは $2.5\sim 10$ 重量%である。上記濃度よりも低ければ、製造効率が悪く経済的に不利であり、高ければ、反応溶液の粘性が高く、反応が不均一になったり、反応後のシリカスラリーの取り扱いが非常に困難となる。また、 $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ (M はアルカリ金属である) のモル比は、一般に $2:1\sim 4:1$ 、好ましくは $2.5:1\sim 3.5:1$ である。これらは通常 2 号珪曹、3 号珪曹、4 号珪曹、などと呼ばれているものである。一般には、コストの問題から 3 号珪曹が汎用される。

【0009】

非晶質シリカ粒子の製造における中和反応に用いる鉱酸は、特に限定されず、炭酸水、炭酸ガス、酢酸、ルイス酸、塩酸、硫酸、硝酸等が使用される。とりわけ、設備上、経済上の観点から、硫酸が多く使われる。上記、鉱酸水溶液の濃度は一般に $5\sim 75$ 重量%、好ましくは $10\sim 60$ 重量%、より好ましくは $10\sim 45$ 重量%である。

【0010】

本発明の非晶質シリカ粒子を製造する方法としては、特に限定されないが、アルカリ金

属ケイ酸塩水溶液と酸との中和反応を実施する従来の非晶質シリカを製造する上での公知の方法が採用可能である。

例えば、従来のゲル法、沈降法、またはそれらを組合わせた製法が挙げられる。共に、一段反応で生成される核となる非晶質シリカ粒子、と、その後の熟成による粒子の成長と凝集を制御すればよい。すなわち、核となる粒子の大きさやその細孔サイズならびに熟成後の粒子サイズや細孔サイズに着目して製造条件を決めればよい。両原料の接触による中和反応は、両原料のどちらか一方の原料をもう一方の溶液中に攪拌下に添加する方法や、両原料溶液を一定条件下に同時に接触させる方法がある。以下に製造例を示す。

【0011】

(非晶質シリカ粒子の製造1：ゲル法での製造)

本発明の非晶質シリカ粒子は、まず、前記記載のケイ酸アルカリ水溶液と鉍酸水溶液とをpH2～10で中和反応させて、シリカ濃度が2～10%のシリカヒドロゲルスラリーを直接製造する。あるいは、ケイ酸アルカリ水溶液と鉍酸水溶液との中和により、シリカヒドロゾルを生成させ、これを一般に30分以上放置することにより、シリカ濃度が5～30重量%のシリカヒドロゲルに転化させてもよい。上記、中和反応の温度は、特に制限はないが、均一な組織のゲル法シリカを形成させる点で、一般に50℃以下が好ましい。また、必要に応じて、湿式粉碎機等で剪断力をかけながら、中和反応させてもよい。

【0012】

得られたシリカヒドロゲルを水洗した後に、必要に応じ、水分調節・細孔調節のために熱処理を行なってもよい。この熱処理の温度は、一般には40～200℃の範囲で行われるが、好ましくは70～190℃、より好ましくは100～170℃である。上記熱処理は、例えばオートクレーブ中で行うことができ、その時間は、細孔ピーク半径に応じて調節すればよい。通常、5分～30時間、好ましくは30分～20時間、より好ましくは1時間～15時間である。

【0013】

その後、必要に応じ平均粒径が500μm以下、好ましくは2～200μm、より好ましくは、3～100μmとなるように湿式粉碎してもよい。場合に応じ、熱処理前や熱処理中に粗粉碎してもよいが、ろ過効率が悪く、ろ過時に圧搾する場合などは再度凝集することがあるので、その場合はろ過後に再粉碎した方がよい。

【0014】

湿式粉碎には、それ自体公知の方法が適用される。例えば、ウィリー・A・バッコーフエン社製のダイノミルのようなビーズミル、シルバーソン社製のハイシェアミキサー、特殊機化製のホモミキサーやラインミル等が好適に使用されるが、高速剪断が可能であれば、他の湿式粉碎機を使用することもできる。湿式粉碎時の温度は特に拘らないが、反応や熱処理中に実施する場合には、その条件で実施すればよいが、その後、細孔調節終了後に実施する場合には、スラリーの温度が50℃を越えないようにすることが粒子間の凝集を少なくする上では好ましい。

その後、このシリカスラリーをろ過、乾燥後所定の非晶質シリカを得ることができる。乾燥は、通気乾燥や噴霧乾燥のような公知の方法で乾燥させることができる。一般に高吸油量のシリカを得たい場合は、短時間で乾燥できる、噴霧乾燥機やスピンフラッシュ乾燥機が好ましい。噴霧乾燥機の場合、一般に噴霧ディスク（アトマイザー）によって、スラリーを微粒子化する方法と二流体ノズルを使用してスラリーを微粒子化する方法があるが特に拘らない。また、噴霧乾燥機で乾燥すれば、ほぼ球形の固体粒子の製造が可能になる。噴霧乾燥する熱風温度としては、80～600℃、好ましくは100～500℃、より好ましくは120～450℃である。吸油量の向上という点では、高温の方が有利であるが、600℃以上では耐熱性並びに設備設計上コストが膨大になる。一方、100℃以下では製造効率が悪い。実際には、噴霧乾燥機の性能と噴霧速度の関係で最適化すればよいが、通常上記温度範囲がよい。さらに、必要に応じて、乾燥前のスラリーにアルキルジメチルベンジルーアンモニウムクロリド等のカチオン性界面活性剤を添加することにより、水相中で粒子の表面から水を排除しやすくし、乾燥工程での非晶質シリカ粒子の収

縮を効果的に抑制することができ、吸油量を向上させることができる。

【0015】

上記製法により、吸油量 340 ml / 100 g 以上の非晶質シリカ粒子を得ることができる。一般に吸油量と水分含量には相関関係があり、同一の非晶質シリカでは水分含量が低い程吸油量も高い。しかし、無水化だけでは、吸油量の増大効果は不十分である。鋭意検討の結果、これら得られた非晶質シリカ粒子を焼成処理することにより、吸油量が大きく増大し、400 ml / 100 g を超える非晶質シリカ粒子を製造することができる。焼成温度としては、200～990℃、好ましくは200～950℃、より好ましくは300～900℃である。また、焼成する時間としては、焼成温度によっても異なるが、好ましくは、1分～10時間、より好ましくは、10分～5時間である。焼成処理によって、吸油量が大きく増大した理由は明らかでないが、焼成処理することによって、非晶質シリカ粒子の基本構造を維持したままで、細孔が凝集し、比較的大きな孔が増大したためと考えられる。焼成を行う機械としては、焼成炉、ロータリーキルン等の通常の方法で実施できる。

【0016】

(非晶質シリカ粒子の製造2)

本発明の非晶質シリカ粒子を製造するもう一つの方法として、ケイ酸アルカリ水溶液と鉍酸水溶液とを pH 5～10 で中和反応させて、シリカ濃度 2～10% のシリカヒドロゲルスラリーを製造する。この場合のケイ酸アルカリや鉍酸の種類や濃度、中和の方法は前記のとおりである。中和温度としては、特に限定はないが、好ましくは30℃以上、より好ましくは50℃以上、更に好ましくは70℃以上である。30℃未満の温度では、反応が遅く効率的ではない。また、必要に応じて、先に挙げた湿式粉碎機等で剪断力をかけながら、中和反応させてもよい。その後、生成したシリカゲルの物性に応じて、熟成すればよい。本方法による、中和率、中和温度、ケイ酸ナトリウム水溶液濃度の条件と熟成条件は、複雑に絡み合っており、条件の決定は一概に容易ではない。

一般に、熟成の条件としては、pH 6～12、50～130℃で3～180分間、好ましくはpH 7～11.5、60～110℃で3～165分間、より好ましくはpH 8～11、65～100℃で5～150分間、特に好ましくはpH 8～11、70～100℃で5～140分間である。また、必要に応じて、先に挙げた湿式粉碎機等で剪断力をかけながら、熟成させてもよい。

【0017】

さらに、必要に応じ、2段目の反応として、先の反応で得られたスラリーにケイ酸ナトリウム水溶液溶液を加えながら鉍酸を同時に添加してもよい。この場合、2段目の反応として添加する鉍酸の濃度は前期記載の濃度範囲と同様であるが、ケイ酸ナトリウム水溶液の濃度は、一段反応のときと同じかそれよりも低濃度のものが好ましい。更に、2段目の反応時の pH は一定である方が好ましく、一般には pH 4～10、好ましくは pH 6～10、より好ましくは pH 7～9.5 である。

その後、得られたシリカヒドロゲルスラリーの pH を 4 以下、好ましくは 3 以下にして2段目の反応をとめる。必要に応じ、スラリーを水で希釈し、場合によりロータリーポンプ、および、ハイドロサイクロンで粗粒子を分離した後、ろ過・水洗する。ろ過、水洗は、フィルタープレスやロータリーフィルター等の公知の機器を用いて実施できる。

【0018】

こうして得られたフィルターケーキを適当な大きさに解砕し、通気乾燥したり、水を添加しながら攪拌して、再度スラリー化した後、そのスラリー溶液を噴霧乾燥機またはノズル乾燥機によって、乾燥してもよい。上記乾燥機によって、特定の粒度分布を調製することができる。これは乾燥機の種類および適用する噴霧圧力の選択により、調整することができる。特に高吸油量のシリカを得るには、噴霧乾燥機で乾燥をおこなうことが好ましい。噴霧乾燥機の場合、前記と同様の条件で乾燥すればよい。

【0019】

上記製法により、吸油量 340 ml / 100 g 以上の非晶質シリカ粒子を得ることがで

きる。これら得られた非晶質シリカ粒子を前記と同様、焼成処理することにより、 $400\text{ ml}/100\text{ g}$ を超える非晶質シリカ粒子を製造することができる。

【0020】

また、得られるシリカのpHは、用途に応じ適正pHが異なる。とりわけ医農薬の吸着剤として使用する際には、ビタミンEなどの医薬有効成分や有機リン剤などの農薬有効成分の安定性にも影響し、きわめて重要である。このような医農薬の吸着剤として使用する場合は非晶質シリカ粒子のpHは、一般にpH3~10、好ましくは4~9、より好ましくは5~8であるが、場合に応じて、酸性で安定な化合物では酸性に、アルカリ性で安定な化合物ではアルカリ性に調節したシリカを適用すれば、吸着される医農薬を安定化することができる。pHを調節する方法としては、乾燥前のシリカスラリーのpHを調節する方法と乾燥後にアンモニアガス等の添加により調節する方法がある。

【0021】

このように製造された非晶質シリカ粒子の細孔構造を解明するために、窒素吸着等温線法によって細孔ピーク半径を測定した。

窒素吸着等温線より得た細孔分布曲線において、 $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ 値（但し、 V_p は細孔容積 $[\text{mm}^3/\text{g}]$ 、 R_p は細孔半径 $[\text{nm}]$ ）の最大値が $250\text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上、好ましくは、 $500\text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上、より好ましくは $1000\text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上、さらに好ましくは $1500\text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上である。 $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ 値（但し、 V_p は細孔容積 $[\text{mm}^3/\text{g}]$ 、 R_p は細孔半径 $[\text{nm}]$ ）の最大値が $250\text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 未満であると、非常に高いオープン構造をとっており、焼成による吸油量向上の効果は低い。

また、上記 $\Delta V_p/\Delta \log R_p$ 値の最大値における細孔半径（細孔ピーク半径）は 3 nm 以上、好ましくは、 10 nm 以上、より好ましくは、 15 nm 以上、さらに好ましくは 20 nm 以上である。細孔ピーク半径が 3 nm 未満である場合は、粒子径が小さく、焼成中に細孔が消失する恐れがある。また、測定上細孔ピーク半径の上限は 100 nm である。

【0022】

上記製法で製造した非晶質シリカ粒子の吸油量は、例えばJIS K 6217-4（ブラベンダー法）法によって測定する。本発明の非晶質シリカの吸油量（滴下速度 $4\text{ ml}/\text{分}$ ）は非晶質シリカ粒子 100 g あたり 400 ml （ $400\text{ ml}/100\text{ g}$ ）をこえる吸油量、好ましくは 405 ml （ $405\text{ ml}/100\text{ g}$ ）以上、より好ましくは 410 ml （ $410\text{ ml}/100\text{ g}$ ）以上である。

【0023】

BET比表面積は、非晶質シリカの基本物性の一つであり、吸油量はもちろん粒子の透明性や非晶質シリカ粒子のハンドリングに影響する。本発明において、一般に、 $50\sim800\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim700\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $140\sim650\text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは、 $150\sim600\text{ m}^2/\text{g}$ である。。BET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であれば、大きい細孔が少量あることになり、非晶質シリカ粒子の透明性が低下するので、艶消し効果が低減する恐れがある。一方、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きければ、細孔径が非常に小さく、透明性は向上するが吸油能が低下する。

【0024】

こうして得られたシリカ粉末をそのまま商品化してもよいし、用途に合わせて粒度調節することもできる。通常、粒度調節は、粉碎後、乾式分級して実施できる。粉碎機は、特に限定されず、ジェットオーマイザー等の気流衝撃式粉碎機、アトマイザー等のハンマミル、遠心粉碎機のようなピンミル等の公知の全ての粉碎機が使用できる。分級機も得に限定されないが、精密な分級を要する場合には、ミクロプレックスやターボクラシフィア等の乾式分級機が好適である。一方、水洗後のシリカスラリーを沈降分級機、水力分級機、機械分級機、遠心分級機等の湿式分級機で分級後、乾燥してもよい。本発明においては、特に噴霧乾燥法が有効である。

特に、インクジェット記録用紙用填剤、艶消し剤、アンチブロッキング剤等では、多く

の特許公報、文献でも述べられているとおり、粒度調節が重要である。

本発明の非晶質シリカ粒子の平均粒子径である体積基準のメジアン径は、 $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.75 \sim 30 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 25 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にある。

【0025】

かさ密度は、非晶質シリカ粒子のハンドリングにおいて、非常に重要な物性である。本発明非晶質シリカ粒子のかさ密度は、 $20 \sim 200 \text{ g/l}$ 、好ましくは $30 \sim 150 \text{ g/l}$ 、より好ましくは $40 \sim 125 \text{ g/l}$ 、さらに好ましくは、 $50 \sim 120 \text{ g/l}$ である。かさ密度が 20 g/l 未満であれば、非常にかさ高くハンドリングが困難であり、また 200 g/l よりも大きければ、吸油量が低下する恐れがある。

【0026】

本発明非晶質シリカ粒子の物性は、好ましくはJIS K 6217-4法（ゴム用カーボンブラックー基本特性）による吸油量が 400 ml/100 g を超え、窒素吸着等温線法により得た細孔分布曲線において、 $\Delta V_p / \Delta \log R_p$ 値（但し、 V_p は細孔容積 $[\text{mm}^3/\text{g}]$ 、 R_p は細孔半径 $[\text{nm}]$ ）の最大値が $250 \text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上で、細孔ピーク半径が 3 nm 以上である。より好ましくは、吸油量が 405 ml/100 g 以上で、 $\Delta V_p / \Delta \log R_p$ 値の最大値が $500 \text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上であり、細孔ピーク半径が 10 nm 以上である。さらに好ましくは、吸油量が 410 ml/100 g 以上で、 $\Delta V_p / \Delta \log R_p$ 値の最大値が $1000 \text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上であり、細孔ピーク半径が 15 nm 以上である。

【0027】

本発明非晶質シリカ粒子の物性は、より詳しくは、JIS K 6217-4法（ゴム用カーボンブラックー基本特性）による吸油量が 400 ml/100 g をこえ、 $\Delta V_p / \Delta \log R_p$ 値（但し、 V_p は細孔容積 $[\text{mm}^3/\text{g}]$ 、 R_p は細孔半径 $[\text{nm}]$ ）の最大値が $250 \text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上で、細孔ピーク半径が 3 nm 以上であり、BET比表面積が $50 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、かさ密度が $20 \sim 200 \text{ g/l}$ である。好ましくは、吸油量が 405 ml/100 g 以上で、 $\Delta V_p / \Delta \log R_p$ 値の最大値が $500 \text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上であり、細孔ピーク半径が 10 nm 以上で、BET比表面積が $100 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $0.75 \sim 30 \mu\text{m}$ 、かさ密度が $30 \sim 150 \text{ g/l}$ である。より好ましくは、吸油量が 410 ml/100 g 以上で、 $\Delta V_p / \Delta \log R_p$ 値の最大値が $1000 \text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上であり、細孔ピーク半径が 15 nm 以上で、BET比表面積が $140 \sim 650 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $1 \sim 25 \mu\text{m}$ 、かさ密度が $40 \sim 125 \text{ g/l}$ である。さらに好ましくは、吸油量が 410 ml/100 g 以上で、 $\Delta V_p / \Delta \log R_p$ 値の最大値が $1500 \text{ mm}^3/\text{nm} \cdot \text{g}$ 以上であり、細孔ピーク半径が 20 nm 以上で、BET比表面積が $150 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、かさ密度が $50 \sim 100 \text{ g/l}$ である。

【0028】

本発明の非晶質シリカ粒子の主な用途としては、ブローフィルムのブロッキング防止、粉体の流動性や貯蔵安定性の改善、液状成分の固化、粉粒体の固結防止、フィラー等が挙げられる。

具体的には、消泡材用の消泡効果向上剤、粉末消火剤の流動性改善剤や固結防止剤、各種粉体の流動性改善剤や固結防止等の貯蔵安定性改善剤、印刷インキのフィラー、新聞インキのにじみ防止、浄化吸着剤、ビール等の蛋白吸着用ろ過助剤、飼料中の液状成分の粉体化やミルク増量剤、脂肪コンク、粉体乳将、飲料用尿素、天然混合物等の固結性物質の固結防止剤、魚用飼料の油分や脂肪分の吸着剤、焼結防止剤、プラスチック工業やポリエチレン、ポリプロピレン、PVC、HTVシリコンゴム、メラミン樹脂、フェノール樹脂、フェノールーメラミン樹脂等のブローフィルムのブロッキング防止剤、プレートアウト防止剤、更に上記樹脂並びにクロロプレンゴム、サーモプラスティックゴム、シリコンゴム用のフィラー、それら床材の機械的特性の改善剤、それらの成形コンパウンドの計量特性の改善剤や貯蔵時の固結防止剤、接着助剤、耐摩耗性の改善剤、TRクレープソー

ルの耐熱寸法安定性の改善剤、発泡ポリスチレングラニュール予備成形物の固結防止剤、発泡スチロールの二次成形フィルムの模様構成の核形成剤として使用される。また、ラッカーやワニスペイントおよびその混合物において、エマルジョンペイントや装飾ペイント中の酸化チタン、白色顔料の一部置換え、塗料やインキ等の艶消し剤、沈降防止剤、粘度調節剤、固結防止剤としても使用される。

また製紙工業の分野では、二酸化チタンの一部置換え、ブループリンティングペーパーのコントラストの改善剤、紙用コート剤、特にインクジェット記録紙用填剤、製紙用裏抜け防止剤として有用である。

【0029】

医薬、農薬、浴用剤分野では、ビタミンAやビタミンE、ピレスロイドや有機リン剤、生薬抽出成分等の液状成分の粉末化、増量剤、固結防止剤、流動性改善剤、粉碎助剤として使用される。例えば、ビタミンEを粉末化する場合、100gの本非晶質シリカ粒子に対し、重量比で好ましくは2.4倍以上、より好ましくは2.6倍以上、さらに好ましくは2.8倍以上のビタミンEが吸着する。また、有効成分の安定性に応じてシリカのpHを調節することで、安定化剤としても使用される。農薬分野においては、上記の医薬、浴用剤での使用法に加え、各種フロアブル剤での沈降防止剤や、場合によっては効力増強剤としても使用される。

【0030】

また、界面活性剤の粉末化、流動性改善剤、固結防止剤として、バッテリーセパレーターの内填剤、接着剤の助剤、歯磨き粉中の増粘剤、助剤、ケイ酸ソーダのモル比調整用基材、ゴム薬品の粉末化、耐火物の粉流性改善剤、固結防止剤、断熱材、単品、或いは壁中への塗り込み剤としての湿度調節剤、食品中の噴流性改善剤、固結防止剤、触感改善剤等として使用できる。

さらに、本発明の非晶質シリカは、また、クロマトグラフ担体、化粧料基剤、電子部品用塗料、電子部品用吸湿剤、その他の非晶質シリカ粒子の用途に用いることができる。

【0031】

上記非晶質シリカ粒子を農薬用担体として使用する場合、農薬原体と本シリカを混合し、公知で使用される全ての剤形に適用でき、特に規定されない。かつ従来の沈降性シリカが使用される分野では問題無く使用可能である。例えば、粉剤、水和剤等の微粉状製剤、粒剤、粉粒剤、顆粒水和剤等の粒状製剤や錠剤等の固形製剤、或いは、液剤、油剤、乳化剤、マイクロエマルジョン剤等の均一溶液状製剤、水中懸濁剤、油中懸濁剤、水中エマルジョン剤、油中エマルジョン剤、マイクロカプセル剤のような乳化もしくは懸濁状製剤等の液体製剤が挙げられる。各々の製剤は、公知の組成物、公知の製造法により、製造できる。

例えば、固体製剤の場合、農薬原体が固体であったり、他の固体成分の助剤に対し、例えば粉碎助剤や流動性改善剤、粉塵爆発低減剤、固結防止剤等として使用され、農薬原体が液体や半固体のとき、もしくは、製剤中に溶剤等を含有するときは、例えば、原体や溶剤の吸着剤等として使用される。また、例えば、液体製剤の場合には、例えば、沈降防止用の粘度調節剤として、或いは、混合する固形成分の流動性改善剤として、或いは、固形成分を粉碎後混合する様な場合、例えば粉碎助剤や流動性改善剤、粉塵爆発低減剤等として使用される。

【0032】

上記非晶質シリカ粒子は、それ自体公知の塗料中に配合して、艶消し塗料組成物とすることができる。塗料としては、樹脂の種類からいって、油性塗料、ニトロセルロース塗料、アルキッド樹脂塗料、アミノアルキッド塗料、ビニル樹脂塗料、アクリル樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、ポリエステル樹脂塗料、塩化ゴム系塗料等の慣用のそれ自体公知の塗料の他に、ロジン、エステルガム、ペンタレジン、クマロン・インデンレジン、フェノール系レジン、変性フェノール系レジン、マレイン系レジン、アルキド系レジン、アミノ系レジン、ビニル系レジン、石油レジン、エポキシ系レジン、ポリエステル系レジン、スチレン系レジン、アクリル系レジン、シリコン系レジン、ゴムベース系レジン、塩素化物系

レジン、ウレタン系レジン、ポリアミド系レジン、ポリイミド系レジン、フッ素系レジン、天然あるいは合成の漆等の1種あるいは2種以上を含有する塗料が挙げられる。

【0033】

また、用いる塗料は、その用い方によって、溶液型塗料、水性塗料、紫外線硬化型塗料、粉体塗料等の任意のものであってよいが、本発明は溶液型塗料、水性塗料に特に適している。

【0034】

この溶液型塗料の有機溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；*n*-ヘブタン、*n*-ヘキサン、アイソパー等の脂肪族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；エタノール、プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール等のアルコール系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等の1種または2種以上を用いることができる。原料溶液中の樹脂分濃度は、一般に5～70重量%、特に10～60重量%の範囲にあるのが適当である。

【0035】

また、水性塗料としては、水溶液型の塗料の他、自己乳化型或いは界面活性剤乳化型の塗料が使用される。水性塗料の樹脂としては、水性媒体に水溶化された或いは自己乳化されたアルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂或いはこれらの2種以上の組み合わせを挙げることができる。自己乳化型樹脂では、カルボキシル基をアンモニア或いはアミン類で中和することにより、或いは含有されるアミンを4級化することにより自己乳化性が付与される。また、種々のラテックス樹脂も使用される。樹脂分濃度は、一般に10～70重量%、特に20～60重量%の範囲にあるのが適当である。

【0036】

紫外線（UV）硬化型塗料としては、ハイソリッドレジン、例えばUV硬化型のアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ビニルウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等が単独或いは2種以上の組み合わせで使用される。

【0037】

粉体塗料としてはポリアミド、ポリエステル、アクリル樹脂、オレフィン樹脂、セルロース誘導体、ポリエーテル、塩化ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂の他、エポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂、イソシアネート或いはエポキシ硬化型ポリエステル樹脂等が挙げられる。

【0038】

本発明に用いる非晶質シリカ粒子は、その表面を無機酸化物、例えば酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、；シラン系、チタニウム系或いはジルコニウム系のカップリング剤で被覆し或いは表面処理しておくことができる。

【0039】

また、本発明の非晶質シリカは、金属石鹸、樹脂酸石鹸、各種樹脂からワックス類等のコーティング等を所望により施すことができる。特に、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、酸変性ポリエチレンワックス等オレフィン系樹脂ワックスや、動植物系ワックス、鉱物系ワックス等のワックスによる処理が、艶消し効果増大や耐擦傷性向上に有効である。このコーティング処理は、水洗上がりの非晶質シリカのケーキにワックスの水性エマルジョンを添加し混合することにより、容易に行うことができる。非晶質シリカ粒子100重量%あたり1～20重量%、好ましくは、3～15重量%のワックスで表面処理されていることが好ましい。

【0040】

本発明においては、前述した非晶質シリカ粒子を単独で艶消し剤として使用するほか、

他の充填剤や顔料と組合せて塗料の配合に使用しうる。組合せで使用する無機成分としては、アルミナ、アタパルガイト、カオリン、カーボンブラック、グラファイト、微粉ケイ酸、ケイ酸カルシウム、ケイソウ土、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、スレート粉、セリサイト、フリント、炭酸カルシウム、タルク、長石粉、二硫化モリブデン、バライト、ひる石、ホワイティング、マイカ、ろう石クレイ、石こう、炭化ケイ素、ジルコン、ガラスビーズ、シラスバルーン、アスベスト、ガラス繊維、カーボン繊維、ロックウール、スラグウール、ボロンウスイカ、ステンレススチール繊維、チタン白、亜鉛華、ベンガラ、鉄黒、黄色酸化鉄、ゼオライト、ハイドロタルサイト、リチウム、アルミニウム、カーボネート、チタンエロー、酸化クロムグリーン、群青、紺青等が挙げられる。

【0041】

また、本発明の非晶質シリカ粒子は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂或いは各種ゴム配合用の充填剤、特にアンチブロッキング剤としても有用である。アンチブロッキング剤として配合する熱可塑性樹脂としては、オレフィン系樹脂が好適なものであり、特に低、中あるいは高密度のポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、あるいはこれらのエチレンから α -オレフィンとの共重合体であるポリプロピレン系重合体、線状低密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1、エチレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）、エチレン-アクリル酸エステル共重合体等が挙げられ、これらは単独でも或いは2種以上のブレンド物の形で使用できる。本発明の非晶質シリカ粒子は、メタロセン触媒を用いて製造したオレフィン系樹脂フィルムのアンチブロッキング剤として有用であり、従来のアンチブロッキング剤に見られた着色傾向を解消することができる。

勿論、本発明のアンチブロッキング剤は、それ自体公知の他の樹脂フィルムにも配合することができ、例えばナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、塩化ビニール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、フッ化ビニル樹脂等に配合することもできる。

アンチブロッキング剤としての用途の場合、上記非晶質シリカ粒子を、熱可塑性樹脂100重量%あたり、0.005~10重量%、好ましくは0.05~3.0重量%、より好ましくは0.1~1.0重量%の割合で配合するのがよい。

【0042】

本発明の非晶質シリカ粒子は、充填剤として、上記熱可塑性樹脂や、各種ゴム、或いは熱硬化性樹脂に配合することができる。

ゴム用のエラストマー重合体としては、例えばニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、クロロプレンゴム（CR）、ポリブタジエン（BR）、ポリイソブレン（IIB）、ブチルゴム、天然ゴム、エチレン-プロピレンゴム（EPR）、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、ポリウレタン、シリコーンゴム、アクリルゴム等；熱可塑性エラストマー、例えばスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、水素化スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体等が挙げられる。

【0043】

熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、フラーホルムアルデヒド樹脂、キシレン-ホルムアルデヒド樹脂、ケトン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、トリアリルシアヌレート樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、シリコーン樹脂、或いはこれらの2種以上の組み合わせが挙げられる。

充填剤としての用途の場合、上記熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂或いはエラストマー 10 重量%あたり、0.5～20 重量%、好ましくは 2～10 重量%の量を配合することができる。

【実施例】

【0044】

以下、実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例 1)

剪断力をかけながら 95℃で 3.8%の珪酸ナトリウム溶液 9000L に 20%の硫酸を 21.5 l/分の速度で 30 分間滴下した後 90 分間熟成させた。熟成後、そのスラリーに 9.8%の珪酸ナトリウム溶液を 38.3 l/分、20%の硫酸を 8.3 l/分で 75 分間同時注加後 30 分間 95℃で保ち、直ちに pH 4 に調整して、シリカスラリーを得た。このスラリーをろ過、水洗後、10%程度のスラリーに調整し、大川原化工製のスプレードライヤーで噴霧乾燥し、サイクロン品を得た。得られたサイクロン品を 400℃で 1 時間焼成した。

(実施例 2)

実施例 1 の噴霧乾燥後、洗浄した集塵機からサンプルを採取し、採取したシリカ粒子を 700℃で 1 時間焼成した。

(比較例 1)

実施例 1 において、焼成しないサイクロン品を用いた。

(比較例 2)

比較例 1 の非晶質シリカ粒子を 115℃で終夜乾燥させた非晶質シリカ粒子を用いた。

(比較例 3)

実施例 2 において、焼成しないサンプル品を用いた。

(比較例 4)

比較例 3 の非晶質シリカ粒子を 115℃で終夜乾燥させた非晶質シリカ粒子を用いた。

(比較例 5)

市販のサイシリア 350 (富士シリシア社製) を用いた。

(比較例 6)

市販のシペルナート 50S (デグサ社製) を用いた。

次に、諸物性の測定方法を示す。

【0045】

(試験例 1) 吸油量測定法

JIS K 6217-4 法 (ゴム用カーボンブラックー基本特性) に準拠して測定した。但し、JIS K 6217-4 では、試料の本来所持している物性という観点から試料を前処理し、105℃での乾燥原料が 0%で測定しているが、本発明では実使用時の使用性という観点から、市販品は乾燥処理なしで、実施例の非晶質シリカ粒子は、流通用の乾燥処理のみで吸油量測定に供試した。

(試験例 2) 窒素吸着等温線測定法

窒素吸着等温線の測定は、160℃で 90 分間真空脱気した試料を、日本ベル (株) 製全自動比表面積/細孔分布測定装置 (BELSORP 28) を用いて、窒素ガスの吸着等温線を測定した。

- ・測定温度: -196℃
- ・吸着平衡時間: 5 分間
- ・細孔径解析範囲 (ドリモアヒールの解析法): 1.0～100.0 nm
- ・細孔分布曲線の解析

上記測定により、窒素の吸着等温線を求め、吸着側データを JIS-K1150 に準拠して ドリモアヒールの解析法 [D. Dollimore, G. R. Heal, J. Appl. Chem., 14, 109 (1964)] により細孔分布曲線を求めた。

- ・細孔ピークおよび細孔ピーク半径の測定:

細孔分布曲線より、 $\Delta V_p / \Delta \log R_p$ の最大値を示すところを細孔ピークとし、そ

のピークでの半径を細孔ピーク半径としてnm表示で表す。

(試験例3) 比表面積測定法 [窒素吸着法]

比表面積は以下に示した窒素吸着法により測定した。

160℃で90分間真空脱気した試料を、日本ベル(株)製全自動比表面積/細孔分布測定装置(BELSORP 28)を用いて、窒素ガスの吸着等温線を測定し、BET法より算出する。(参考文献:S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309

(1938))

(試験例4) 平均粒径 [体積平均径] 測定法

コールター社のマルチサイザーIIを用い、適当なアパーチャーチューブを選択して測定した。

【0046】

(試験例1~4の結果)

表1に実施例1、2および比較例1~4の吸油量、細孔ピーク半径、比表面積、平均粒径の測定結果を、図1~3には、実施例1、2および比較例1の非晶質シリカ粒子の吸着等温線を示す。

【表1】

測定項目	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
吸油量 (ml / 100g)	401	411	343	373	359	375
細孔ピーク半径 (nm)	82.4	44.6	29.0	—	—	—
比表面積 (m ² / g)	178	164	175	—	—	—
平均粒径 (μm)	5.3	3.4	5.8	5.2	—	2.7

上記試験の結果、比較例2で比較例1を乾燥により無水化することで吸油量は増大したが、実施例1で焼成することにより、更に吸油量が増大している。また、比較例4で比較例3を乾燥により無水化することで吸油量は増大したが、実施例2で焼成することにより、更に吸油量が増大している。その結果、実施例1、2いずれも400ml / 100gを超えるものであった。

【0047】

(試験例5) ビタミンE吸油量測定法

BENCH KNEADER (入江商会製: 全容量2L) に直径1mmの孔を開けたビタミンE滴下用のパイプを装着する。次に約1Lのシリカをニーダー内に充填し、約60℃に加温して低粘度化させたビタミンEを滴下しながら攪拌し、吸油させる。吸油時に生じたダマの解砕のため、吸油後のシリカをジューサーミキサーで30~60秒間攪拌する。

評価方法: 柴田科学社製の小型粉碎機 (パーソナルミル、SCM-40A型) に2~5g入れ、約30秒攪拌し、粉の状態を確認し、外観が微粉末から微粒状、若しくは、白色から黄白色に変化する直前を最大吸着量とし、最大吸着量=ビタミンE吸着量(g) / 吸着前シリカ重量(g)とした。

(試験例5の結果)

【表 2】

測定項目	実施例 2	比較例 1	比較例 5	比較例 6
最大吸着量	3.0	2.7	2.1	2.2

ビタミン E の吸着量に関しても、比較例 1、5、6 の非晶質シリカ粒子に比べ、焼成した実施例 2 の非晶質シリカ粒子のビタミン E 吸着量は、高かった。

【産業上の利用可能性】

【0048】

高吸油性の非晶質シリカ粒子を発明した。本非晶質シリカ粒子は、高い吸油能を有するので、少量の非晶質シリカ粒子で多量のビタミン E を粉末化することができる。本発明シリカ粒子は、吸油量の高いシリカ粒子であるので、塗料等の艶消し剤、農薬の増量剤、各種ゴム等の充填剤として用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0049】

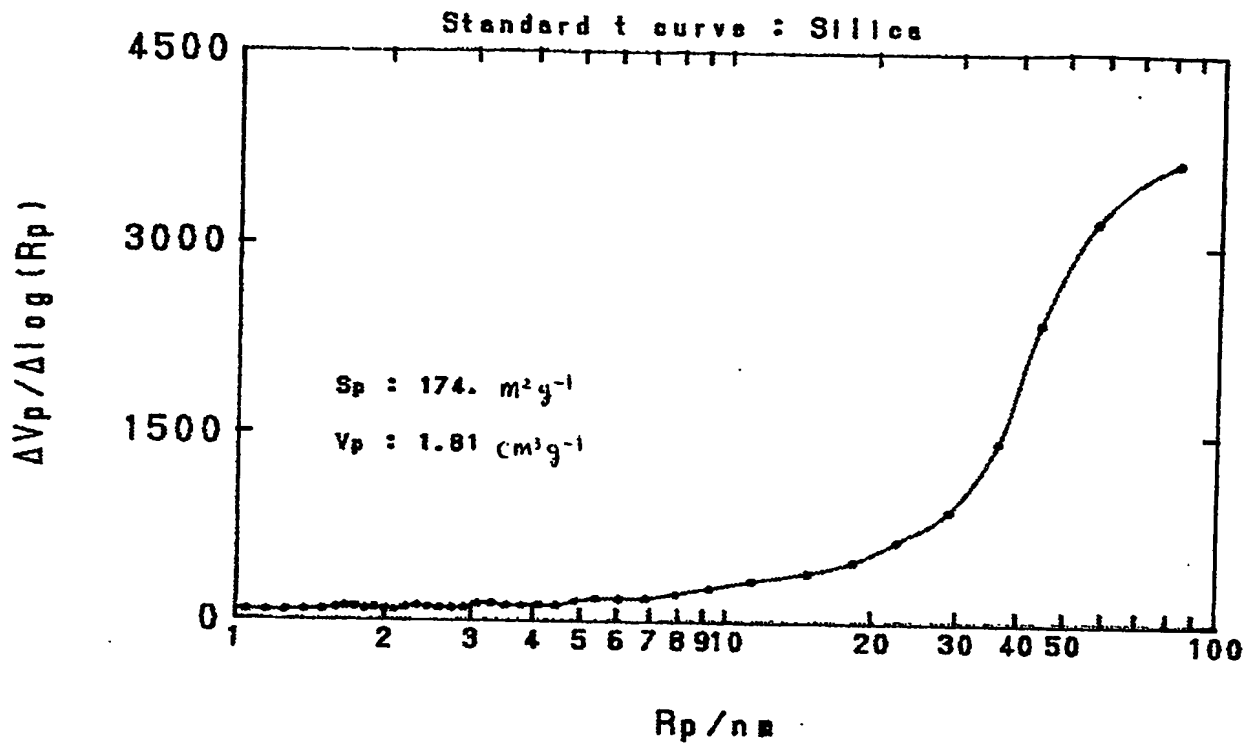
【図 1】 実施例 1 の非晶質シリカ粒子の窒素吸着等温線

【図 2】 実施例 2 の非晶質シリカ粒子の窒素吸着等温線

【図 3】 比較例 1 の非晶質シリカ粒子の窒素吸着等温線

【書類名】図面

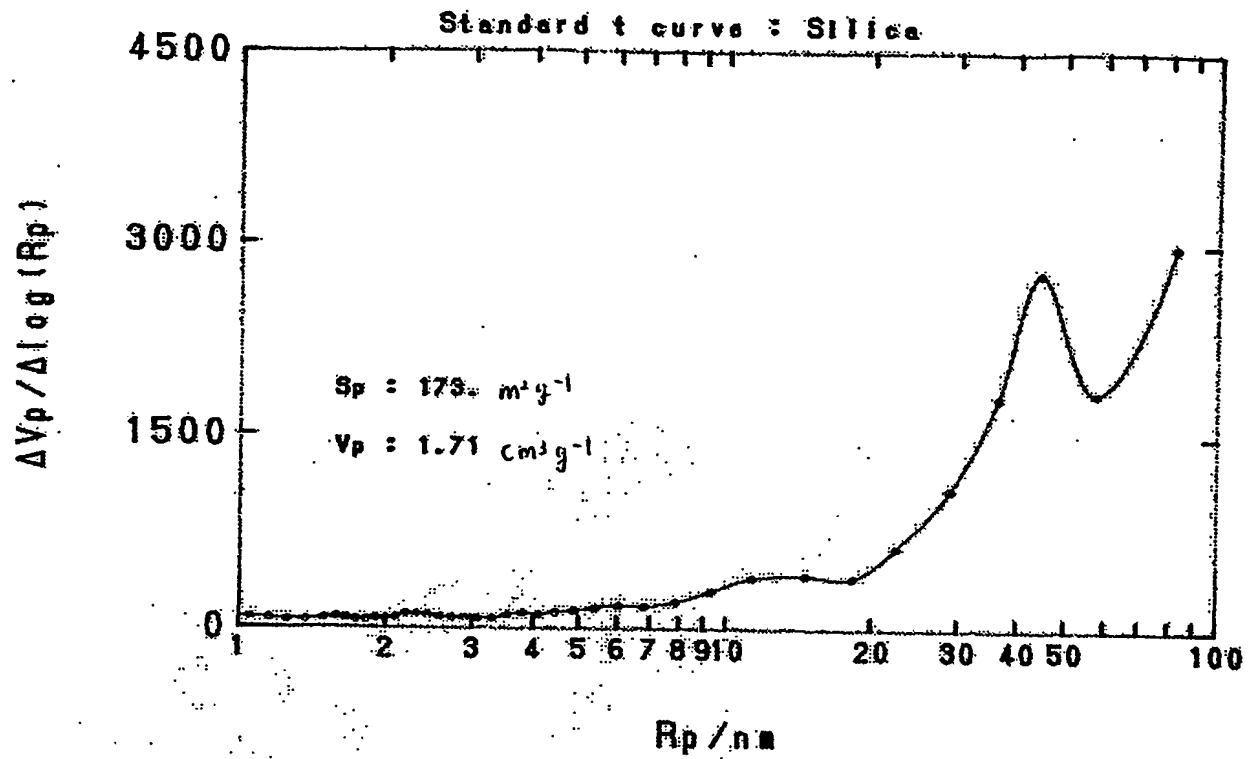
【図1】



Pore size distribution plot

D-H method (From adsorption branch)

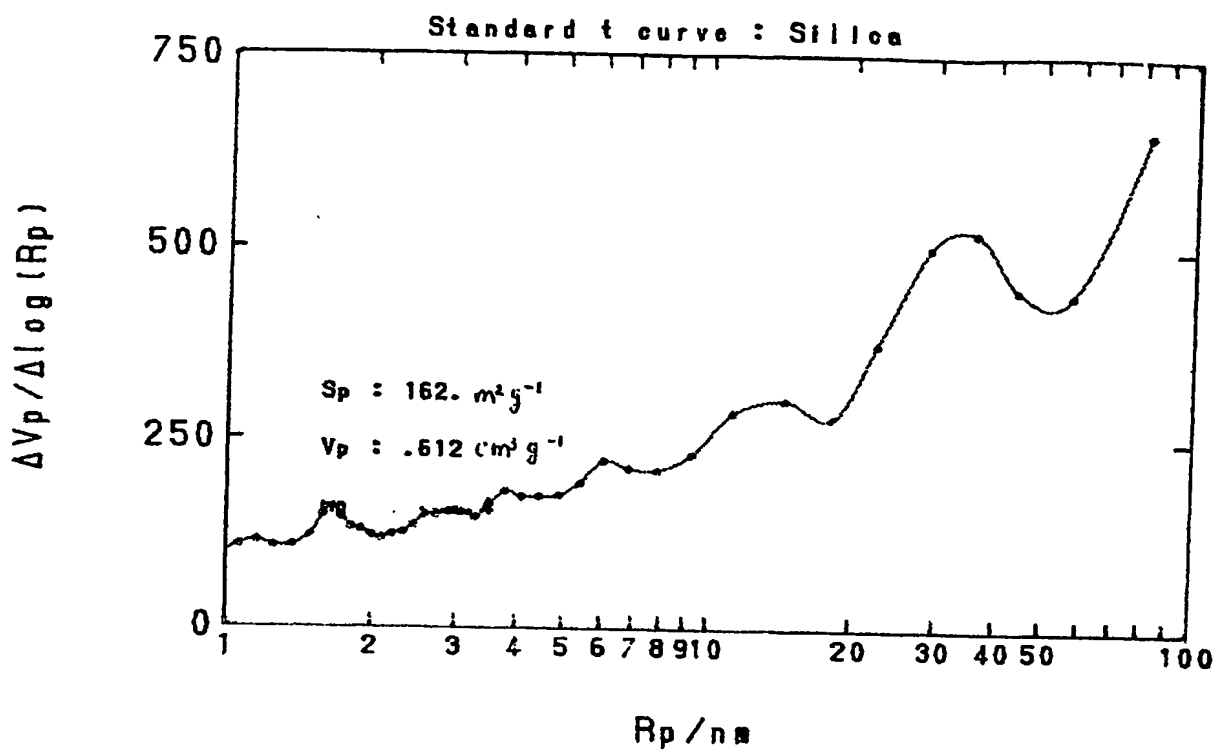
【図2】



Pore size distribution plot

D-H method (From adsorption branch)

【図3】



Pore size distribution plot

D-H method (From adsorption branch)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

高い吸油性を有する非晶質シリカ粒子を提供する。

【解決手段】

少なくとも、400～900℃で焼成することによって、JIS K 6217-4 法によって測定した吸油量が400 ml / 100 gをこえることを特徴とする非晶質シリカ粒子。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届
【整理番号】 119336J
【提出日】 平成15年11月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-286635
【承継人】
【識別番号】 303061362
【氏名又は名称】 D S L. ジャパン株式会社
【承継人代理人】
【識別番号】 100061815
【弁理士】
【氏名又は名称】 矢野 敏雄
【電話番号】 03-3503-3303
【選任した代理人】
【識別番号】 100094798
【弁理士】
【氏名又は名称】 山崎 利臣
【電話番号】 03-3503-3303
【選任した代理人】
【識別番号】 100099483
【弁理士】
【氏名又は名称】 久野 琢也
【電話番号】 03-3503-3303
【選任した代理人】
【識別番号】 100114890
【弁理士】
【氏名又は名称】 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
【電話番号】 03-3503-3303
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 000217
【納付金額】 4,200円
【提出物件の目録】
【物件名】 承継人であることを証明する書面 1
【提出物件の特記事項】 手続補足書により提出
【包括委任状番号】 0316852

特願 2003-286635

ページ： 1

出願人履歴情報

識別番号

[000001926]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1990年 8月23日
新規登録
大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番8号
塩野義製薬株式会社

出証番号 出証特2004-3056190

特願 2003-286635

ページ： 2/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[303061362]

1. 変更年月日 2003年11月 4日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿二丁目8番1号
氏 名 DSL. ジャパン株式会社
2. 変更年月日 2003年11月25日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都新宿区西新宿二丁目3番1号
氏 名 DSL. ジャパン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.